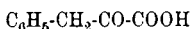


Ueber die Bildung von Phenylacetylphenylalanin  
durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenz-  
traubensäure;

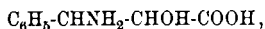
von *E. Erlenmeyer jun.* und *J. Kunlin.*

[Mitgetheilt von *E. Erlenmeyer jun.*]

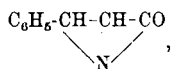
Durch Einwirkung von Ammoniak auf die von mir als  
Phenylbrenztraubensäure



erkannte Säure, die von Plöchl für Phenylglycidsäure gehalten  
worden war, entsteht nach diesem Autor eine Substanz, die er  
zuerst für eine Phenylamidomilchsäure hielt:



welche verlangt: C 59,66 pC., H 6,07 pC., N 7,73 pC. In den  
Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3171 schreibt derselbe Autor  
derselben Verbindung die folgende Formel zu:

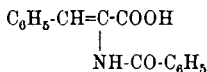


welche verlangt: C 74,48 pC., H 4,82 pC., N 9,65 pC.

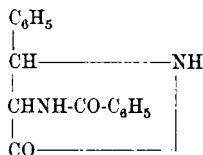
Die Procentzahlen liegen so weit auseinander, dass es am  
wahrscheinlichsten ist, anzunehmen, der Körper sei seinerzeit  
gar nicht der Analyse unterworfen worden. Der Schmelzpunkt  
der Verbindung wird zu 189° angegeben.

Nachdem ich zeigen konnte, dass die Oxyssäure, aus der  
die Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak entsteht,  
Phenylbrenztraubensäure ist, kamen natürlich die beiden obigen  
Formeln gar nicht mehr in Betracht.

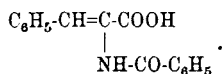
Weiter erhielt derselbe Autor durch Einwirkung von Am-  
moniak auf die von mir als Benzoylamidozimmtsäure



erkannte Substanz ein Lactimid, welches bei 187° schmilzt und dem er die Formel

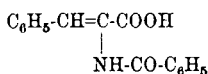


zuschreibt. Gleichzeitig soll bei dieser Reaction Benzamid gebildet werden und eine Säure, die dieselbe Formel wie das Ausgangsmaterial haben soll, also:

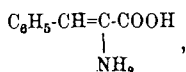


Ueber die Bildung des Benzamids schreibt der Autor wie folgt: „Seine Bildung ist leicht verständlich. Die Benzoylimidozimmersäure (i. e. Benzoylamidozimmersäure, E.) nimmt die Bestandtheile des Wassers in der Weise auf, dass der Stickstoff mit dem Benzoyl in Verbindung bleibt, wodurch Benzamid und Phenylglycidsäure (i. e. Phenylbrenztraubensäure, E.) entstehen muss. Erstes wird in der ammoniakalischen Lösung nicht weiter verändert, während letzte Ammoniak addirt“, das heisst also, neben dem obigen Lactimid vom Schmelzp. 187° muss auch die vom Autor für Phenylamidomilchsäure gehaltene Substanz vom Schmelzp. 189° bei der Reaction entstehen. Ueber eine Trennung beider Substanzen verlautet jedoch nirgends etwas. Sollte man bei der nahen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte und der sonst angegebenen Eigenschaften nicht zunächst an die Identität beider Körper denken?!

Nach den weiteren Versuchen desselben Autors geht das obige Lactimid durch verdünnte Salzsäure in die schon erwähnte Säure von der angeblichen Formel



über und diese Säure zerfällt mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre in

1)  $\alpha$ -Amidozimmtsäure,

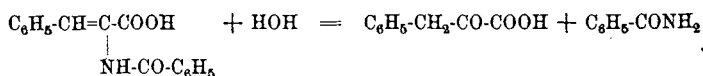
2) Benzoësäure,

3) Phenyllessigsäure,

4) Ameisensäure.

Diese Angaben sind sämmtlich unrichtig, wie unsere Versuche zeigen werden.

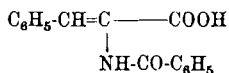
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die von mir als Benzoylamidozimmtsäure erkannte Substanz wird nicht nur *etwas* Benzamid, sondern die theoretisch mögliche Menge abgespalten. Intermediär konnte ich früher bei dieser Reaction die Bildung von Phenylbrenztraubensäure nachweisen, so dass der erste Act der Reaction durch die Gleichung auszudrücken ist:



Auf die Phenylbrenztraubensäure wirkt dann das Ammoniak weiter ein unter Bildung des sogenannten Lactimids.

Die Vergleichung des sogenannten Lactimids vom Schmelzpunkt  $187^\circ$  mit der angeblichen Phenyl- $\beta$ -amidomilchsäure vom Schmelzp.  $189^\circ$  ergab, wie zu erwarten war, dass beide Körper identisch sind.

Das sogenannte Lactimid und ebenso die daraus entstehende Säure von der angeblichen Formel



können daher kein Benzoyl enthalten. Die Auffindung der Benzoësäure aus letzterer Säure dürfte daher auf einem Irrthume oder einer Verunreinigung beruhen.

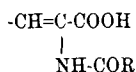
Die Ueberführung des sogenannten Lactimids in die Säure verläuft unter Ammoniakabgabe derart, dass aus einer bestimmten Menge Lactimid die gleiche Menge Säure entsteht. Dieser quantitative Uebergang lässt sich am einfachsten ver-

stehen, wenn Lactimid und Säure im Verhältniss von Säureamid zu Säure stehen.

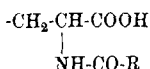
Der Beweis dieser Anschauung gelang auf folgendem Wege: Aus der Säure wurde der Ester dargestellt und dieser in der Kälte mit Ammoniak in das Amid der Säure übergeführt. Das so entstandene Amid war identisch mit dem sogenannten Lactimid.

Es handelte sich also nur mehr um die Aufklärung der Constitution der Säure, alle anderen Beziehungen sind klar.

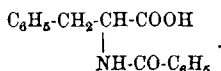
Auf Grund meiner ersten Abhandlung war es sehr unwahrscheinlich, dass die Säure die Gruppe



enthielte, da Säuren mit dieser Anordnung bei der Zersetzung mit Salzsäure das Ammoniak abspalten. Vielmehr war anzunehmen, dass der Säure die Gruppierung

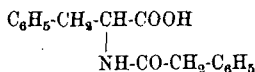


eigen sei, da sie sich analog dem Benzoylphenylalanin verhält:



Identisch mit diesem konnte sie nicht sein wegen des verschiedenen Schmelzpunktes, ebensowenig aber konnte sie stereo- oder structurisomer mit ihm sein, zumal, wie gezeigt, die Säure kein Benzoyl enthalten kann.

Von den durch Salzsäure als entstehend angegebenen Producten:  $\alpha$ -Amidozimmtsäure, Benzoëssäure, Phenylelessigsäure und Ameisensäure, durfte man als richtig beobachtet annehmen das Auftreten einer  $\alpha$ -Amidosäure und der Phenylelessigsäure. Unter dieser Voraussetzung könnte der Säure die Formel

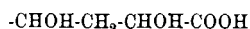


zukommen, welche Formel im Kohlenstoff ganz gut mit den von dem genannten Autor gefundenen Analysenzahlen übereinstimmt.

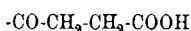
	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden von Plöchl		
		I.	II.	III.
C	72,08	71,67	71,78	71,90
H	6,00	5,42	5,19	5,31
N	4,94	5,57	5,41	5,43

Die durch Zersetzung der Säure entstehende  $\alpha$ -Amidozimmtsäure musste dann Phenylalanin sein, wofür die ganze Beschreibung der  $\alpha$ -Amidozimmtsäure spricht.

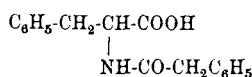
Da ich gerade mit der merkwürdigen Umlagerung der Säuren mit der Gruppe



in solche von der Form

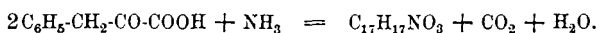


beschäftigt war, fiel es mir auch nicht schwer, eine plausible Erklärung für die Bildung einer Säure der Formel

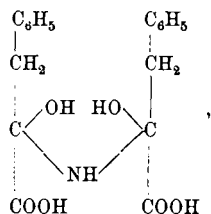


aus Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak zu finden.

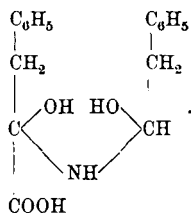
Die Bildung einer solchen Säure setzt die Gleichung voraus:



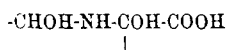
Zuerst entsteht ein Körper der Formel



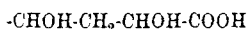
der dann Kohlensäure abspaltet und ergibt:



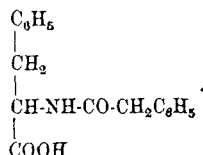
Wenn nun das in diesem Körper vorhandene



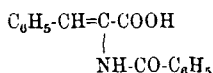
sich analog der Gruppe



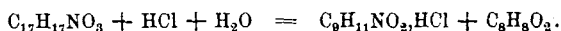
umlagert, muss man aus ihm erhalten:



Die im experimentellen Theile mitgetheilten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthungen bestätigt. Bei einer Spaltung der angeblichen Säure



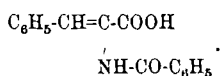
liess sich weder eine Spur Ameisensäure, noch Benzoësäure auffinden, sondern nur Phenylessigsäure; die angebliche  $\alpha$ -Amidozimmtsäure erwies sich identisch mit Phenylalanin, andere Spaltungsproducte waren nicht aufzufinden. Bei einem quantitativen Spaltungsversuche entsprachen die aufgefundenen Mengen von salzsaurem Phenylalanin und Phenylessigsäure genau der folgenden Gleichung:



Endlich wurde, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, der definitive Beweis für die Constitution der Säure durch eine leicht verständliche Synthese derselben erbracht.

## Experimenteller Theil.

*Quantitative Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf die  $\alpha$ -Benzoylamidozimmtsäure,*



Durch quantitative Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure hatten wir uns

überzeugt, dass bei dieser Reaction, falls die Einwirkung des Ammoniaks lange genug stattgefunden hatte, nur der als „Lactimid“ bezeichnete Körper neben Benzamid entsteht. Die weitere Aufgabe bestand nun darin, durch Versuche die Mengenverhältnisse des entstandenen Lactimids und des Benzamids zu bestimmen, um daraus einen Schluss auf den Verlauf der Reaction zu ziehen.

Zu diesem Zweck wurden genau abgewogene Mengen der reinen Benzoylamidozimmtsäure mit concentrirtem Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und bei  $100^{\circ}$  so oft und so lange erhitzt, bis sich beim Erkalten nichts mehr abschied. Die bis dahin gewonnenen Abscheidungen, welche aus feinen Nadeln bestanden, wurden sorgfältig mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gesamtmutterlauge wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse ohne Verlust gesammelt und die Mutterlauge bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt und mit der freiwillig abgeschiedenen Krystallmasse vereinigt und gewogen.

Nachdem beide Producte gewogen waren, wurden dieselben untersucht. Die aus der verdünnten Lösung abgeschiedene Substanz stellte feine, verfilzte Nadelchen vor und war weder in kalter Mineralsäure noch in kaltem Alkali löslich. In heissem Wasser ist sie sehr wenig, in kaltem so gut wie nicht löslich. Am besten wurde sie durch Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt und so in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpt.  $186^{\circ}$  erhalten. Die Analyse ergab die folgenden Werthe:

- I. 0,1631 g gaben 0,4320  $\text{CO}_2$  und 0,0959  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2261 g „ 0,6009  $\text{CO}_2$  „ 0,1391  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1869 g „ 16,45 cm feuchtes Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 740 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72,34	72,22	72,49	—
H	6,38	6,40	6,81	—
N	9,90	—	—	10,07

Analysen von Plöchl.

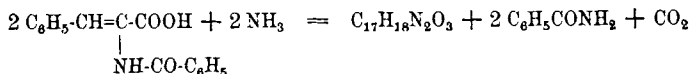
	I.	II.
C	72,60	72,06
H	5,71	5,68
N	10,58	10,5

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle wurden aus Benzol krystallisirt, zeigten so den Schmelzpt. 129° und erwiesen sich auch durch die übrigen Eigenschaften als Benzamid.

Bei fünf in dieser Weise ausgeführten Versuchen wurden folgende Mengenverhältnisse ermittelt:

I. 25 g Benzoylamidozimmtsäure	gaben 6,5 g Benzamid,	11,0 g C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
II. 25 g	„	7,0 g „ 11,2 g „
III. 15 g	„	6,4 g „ 6,5 g „
IV. 25 g	„	11,0 g „ 12,0 g „
V. 30 g	„	12,0 g „ 14,0 g „

Unter Zugrundelegung der Bildungsgleichung



hat man die folgenden Mengen zu erwarten:

Aus 534 g Benzoylamidozimmtsäure 242 g Benzamid und 292 g C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
oder aus

25 g Benzoylamidozimmtsäure berechnet 11,3 g Benzamid.

Gefunden: I. 6,5 „

II. 7,0 „

IV. 11,0 „

Berechnet: 13,6 g C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: I. 11,0 „

II. 11,2 „

IV. 12,0 „

15 g Benzoylamidozimmtsäure berechnet 6,7 g Benzamid

Gefunden: III. 6,4 „

Berechnet: 8,2 g C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: III. 6,5 „

30 g Benzoylamidozimmtsäure berechnet 13,5 g Benzamid

Gefunden: V. 12,0 „

Berechnet: 16,4 g C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gefunden: V. 14,0 „



Die gefundenen Zahlen zeigen zur Genüge, dass die Reaction quantitativ im Sinne obiger Gleichung verläuft, das heisst, dass alle Benzoësäure in Form von Benzamid aus dem Molekül der Benzoylamidozimmtsäure herausgenommen wird.

Da der Eine von uns früher bei nicht zu Ende geführten Reactionen das Auftreten von Phenylbrenztraubensäure beobachten konnte, so kann man jetzt schon mit Bestimmtheit sagen, dass die durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Säure entstehende Substanz identisch sein muss mit dem Körper  $C_{17}H_{18}N_2O_3$ .

*Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure.*

Phenylbrenztraubensäure, erhalten durch Kochen des Phenylcyanbrenztraubensäureesters mit verdünnter Schwefelsäure, wurde mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit am Rückflusskühler erhitzt. Schon in der Hitze scheiden sich nach einiger Zeit Nadelchen ab. Unter öfterer Zugabe von etwas Ammoniak wurde so lange erhitzt, bis sich nichts mehr abschied. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol öfters umkrystallisirt. Er zeigte so genau das Verhalten und das Aussehen des aus Benzoylamidozimmtsäure erhaltenen Productes. Beide Körper an demselben Thermometer erhitzt schmolzen gleichzeitig.

Die Identität beider Körper wurde erwiesen durch Ueberführung in die gleiche Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$ .

*Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$ .*

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird der Körper  $C_{17}H_{18}N_2O_3$  übergeführt in die angebliche Benzoylamidozimmtsäure. Derselbe Uebergang findet statt, wenn man denselben Körper mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Dieser letzteren Methode gaben wir den Vorzug, da bei ihr das Ende der Reaction leichter zu erkennen ist. Sobald alles gelöst ist, ist die Umsetzung beendet und man erhält durch Fällung mit Mineralsäuren aus der alkalischen Flüssigkeit die bei der Reaction gebildete Säure.

Unter der Voraussetzung, dass die beiden aus der Benzoylamidozimmtsäure einerseits und aus der Phenylbrenztraubensäure andererseits durch Ammoniak entstehenden indifferenten Körper, beide von demselben Schmelzp.  $186^{\circ}$ , mit einander identisch seien, haben wir beide Körper mit Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen beobachtet man nach einiger Zeit das Auftreten von Ammoniak. Nach längerem Erhitzen waren beide Körper in Lösung gegangen. In beiden Fällen schied sich aus der nicht zu verdünnten Lösung ein weisser Krystallbrei eines schwer löslichen Natriumsalzes ab.

Durch Zusatz von Wasser lässt sich dasselbe in Lösung bringen und aus beiden Lösungen fällt auf Säurezusatz unter denselben Erscheinungen die gebildete Säure heraus. Beide Säuren zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse: sehr wenig löslich in heissem Wasser, gut löslich in heissem Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol. Man krystallisirt sie am besten aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol.

Die so gereinigten Säuren verschiedener Herkunft zeigten beide den Schmelzp.  $126^{\circ}$  und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

*I. Säure aus Benzoylamidozimmtsäure.*

I. 0,3008 g gaben 0,7928  $\text{CO}_2$  und 0,1697  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2852 g „ 13 ccm feuchtes Stickgas bei  $13,5^{\circ}$  und 753 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,08	71,87	—
H	6,00	6,25	—
N	4,9	—	5,2

*II. Säure aus Phenylbrenztraubensäure.*

I. 0,2981 g gaben 0,7861  $\text{CO}_2$  und 0,1687  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1103 g „ 5,2 ccm feuchtes Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 742 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,08	71,88	—
H	6,00	6,28	—
N	4,9	—	5,21

Weiter haben wir aus den beiden Säuren verschiedenen Ursprungs die Silbersalze dargestellt und analysirt. Zu der Gewinnung derselben wurden die Säuren in Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt. Aus diesen Lösungen fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der vor Licht geschützt abfiltrirt und ausgewaschen wurde, da er dem Licht ausgesetzt sich braun färbt. Nach dem Trocknen im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz wurden die folgenden Werthe für Silber ermittelt:

*I. Aus Benzoylamidozimmtsäure.*

I.	0,1408 g	gaben	0,0386 Ag.
II.	0,3146 g	„	0,0865 Ag.
III.	0,2333 g	„	0,0643 Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}NO_3Ag$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	27,6	27,4	27,4	27,5

*II. Aus Phenylbrenztraubensäure.*

I.	0,2438 g	gaben	0,0670 Ag.
II.	0,2448 g	„	0,0675 Ag.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}NO_3Ag$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	27,6	27,4	27,57

Hierdurch erscheint die Identität der beiden Säuren und die der beiden aus der Benzoylamidozimmtsäure als aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltenen indifferenten Producte erwiesen und der Nachweis erbracht, dass der Säure die Formel  $C_{17}H_{17}NO_3$  zukommt.

Besonders charakteristisch für diese Säure ist ihr schwer lösliches Natriumsalz, welches man aus heissem Wasser in centrisch gruppirten Nadeln erhält. Bei einer Natriumbestimmung wurde statt 7,5 pC. 7,3 pC. Na erhalten.

Vergleicht man die Analysenzahlen des indifferenten Productes mit denen der Säure:

	indifferentes Product	Säure
C	72,2	71,8
H	6,4	6,2
N	10,0	5,2

so sieht man aus denselben, dass beide Körper im Verhältniss von Säureamid zu Säure stehen. Zu demselben Ergebniss gelangt man durch die quantitative Ueberführung des indifferenten Körpers in die Säure.

Aus 3 g des indifferenten Körpers entstanden 2,9 g Säure

„ 7 g „	„	„	7 g „
„ 4 g „	„	„	4 g „

Diese Zahlen sind nur verständlich, wenn bei dem Uebergange ein  $\text{NH}_2 = 16$  ersetzt wird durch  $\text{OH} = 17$ .

Endlich stellten wir aus der Säure durch Erwärmen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure den Ester dar. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich derselbe als ein angenehm riechendes Oel ab. Er wurde mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und der Aether abdestillirt. Da das zurückbleibende Oel nicht fest wurde, standen wir von weiterer Reinigung ab und setzten gleich concentrirtes Ammoniak zu. Nach etwa dreitägigem Stehen in der Kälte war das Oel verschwunden und an seiner Stelle waren feine, glänzende Nadelchen getreten. Aus Alkohol krystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt  $186^\circ$  und zeigten auch sonst vollkommene Uebereinstimmung mit dem indifferenten Körper aus Phenylbrenztraubensäure. Bei der Analyse wurden die gleichen Zahlen gefunden.

I. 0,1117 g gaben 0,2967  $\text{CO}_2$  und 0,0700  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,0792 g „ 7,05 ccm feuchtes Stickgas bei  $16^\circ$  und 744 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,34	72,42	—
H	6,38	6,8	—
N	9,9	—	10,1

Nachdem so gezeigt ist, dass der indifferente Körper von der empirischen Formel  $C_{17}H_{18}N_2O_3$  das Amid der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  ist, handelte es sich nur noch darum, die Constitution der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  aufzuklären.

*Spaltung der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  durch concentrirte Salzsäure in Phenylalanin und Phenylelessigsäure.*

Die erste Spaltung wurde nur qualitativ ausgeführt zur Feststellung der bei der Spaltung entstehenden Producte.

Einige Gramm der reinen Säure wurden mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und neun Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck. Der Inhalt desselben, welcher zum Theil aus schönen Blättchen, zum Theil aus nadeligen Krystallen bestand, wurde in ein Becherglas gespült und sodann bis zur Lösung der nadeligen Krystalle mit Wasser verdünnt. Die ungelöst zurückbleibenden blättrigen Krystalle wurden abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun mit Wasserdampf destillirt. In dem sauren Destillate liess sich mit ammoniakalischer Silberlösung keine Ameisensäure nachweisen, wohl aber enthielt dasselbe, wie sich durch Extraction mit Aether nachweisen liess, von der blättrig krystallisirenden Substanz, welche mit der abfiltrirten vereinigt wurde. Auch die salzsaure Lösung ergab beim Ausäthern noch von derselben Substanz, welche im Verein mit den erwähnten Proben in wenig Soda klar gelöst wurden. Ein indifferenter Körper war also nicht entstanden. Die Sodalösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher abgesaugt und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen schmolz derselbe bei  $75^{\circ}$ , dem Schmelzpunkt der Phenylelessigsäure. Ausser dem gleichen Schmelzpunkte zeigte die Substanz auch denselben unangenehmen Geruch wie die Phenylelessigsäure.

Wäre nun, wie Plöchl angiebt, neben der Phenylelessigsäure auch Benzoësäure entstanden, so hätte sich deren Vorhandensein bei der Analyse bemerkbar machen müssen.

Die Analyse der nicht weiter gereinigten Substanz ergab aber die für  $C_8H_8O_2$  verlangten Zahlen.

0,2164 g gaben 0,5624  $CO_2$  und 0,1237  $H_2O$ .

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_8O_2$	$C_7H_6O_2$	
C	70,68	68,85	70,7
H	5,88	4,91	6,3

Zum Ueberfluss stellten wir noch das Silbersalz der Säure dar und bestimmten darin das Silber.

0,1492 g gaben 0,0658 Ag.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_7O_2Ag$		
Ag	44,40		44,10

Ausser der Phenylelessigsäure liess sich also keine andere Säure bei der Zersetzung nachweisen.

Die ausgeätherte salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein salzsaures Salz von dem Aussehen des salzsauren Phenylalanins. Ein Theil wurde in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak die Amidosäure freigemacht. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe nach dem Abfiltriren in wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol wieder zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltene Amidosäure zeigte die charakteristischen Formen des Phenylalanins und zersetzte sich bei  $256^0$ .

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen ermittelt:

0,1596 g gaben 0,3823  $CO_2$  und 0,1007  $H_2O$ .

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_{11}NO_2$		
C	65,45		65,32
H	6,66		6,95

Ein Theil des salzsauren Salzes, welches durch Lösen in wenig Wasser und Ausscheidung durch concentrirte Salzsäure gereinigt war, wurde bei  $100^0$  getrocknet und darin das Chlor bestimmt.

0,1811 g gaben 0,0704 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$2C_9H_{11}NO_2, HCl$	
Cl	9,65	9,60

Es lag also hier ein halbsalzsaurer Salz des Phenylalanins vor. Trocknet man dagegen das salzsaure Salz im Vacuum, so erhält man bei der Chlorbestimmung die folgenden Zahlen:

0,3414 g gaben 0,2431 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{11}NO_2, HCl$	
Cl	17,61	17,60

Analysen und Eigenschaften stimmen also vollkommen mit denen des Phenylalanins überein, so dass an der Identität nicht zu zweifeln ist.

Da sich andere Producte nicht auffinden liessen, so ist damit gezeigt, dass die Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  zerfällt in Phenylalanin und Phenylelessigsäure.

Bei einem zweiten Versuche wurden genau die bei der Zersetzung der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  entstehenden Mengen von Phenylalanin und Phenylelessigsäure bestimmt.

4,6 g reine Säure wurden mit concentrirter Salzsäure neun Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der Inhalt desselben quantitativ in einen Schüttelcylinder gespült und das Rohr sorgfältig mit Wasser nachgewaschen. Sodann wurde die Phenylelessigsäure bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung destillirt und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Derselbe ergab ein Gewicht von 2,12 g. Die salzsaure Lösung wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess einen Rückstand, der nach dem Trocknen im Vacuum 3,1 g wog.

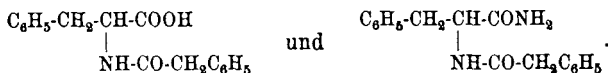
Unter der Voraussetzung, dass die Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  quantitativ nach der folgenden Gleichung zerfällt:



hat man die folgenden Mengen von salzsaurem Phenylalanin und Phenylelessigsäure zu erwarten:

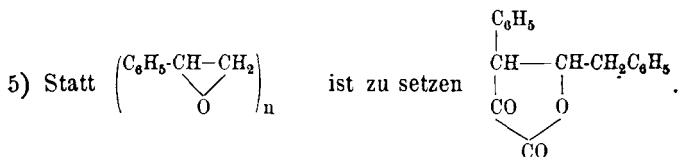
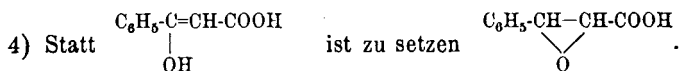
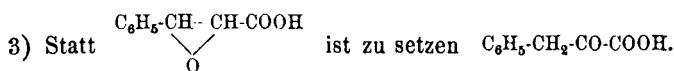
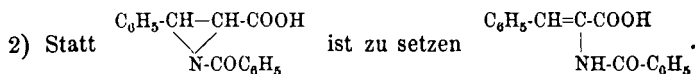
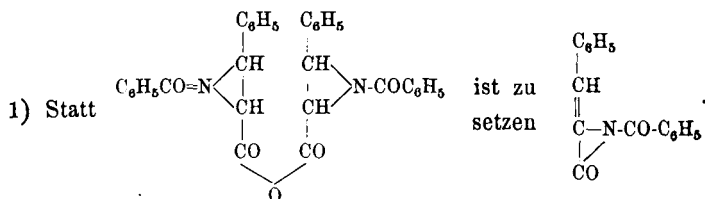
	Berechnet für 4,6 g der Säure $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden
$C_9H_{11}NO_2, HCl$	3,20 g	3,01 g
$C_8H_9O_2$	2,20 g	2,12 g

Auf Grund dieses quantitativ nach obiger Gleichung stattfindenden Zerfalls hat man für die Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  und deren Amid die folgenden Formeln anzunehmen:



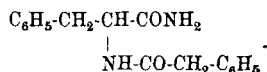
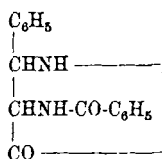
Die Richtigkeit der Constitution der Säure und somit auch des Amids wird weiter noch durch die in der folgenden Abhandlung mitgetheilte Synthese erhärtet.

Mit dieser Untersuchung sind jetzt auch die letzten Angaben, welche sich in den Abhandlungen von Plöchl vorfinden, richtig gestellt. Die dort angeführten Constitutionsformeln sind zu ersetzen wie folgt:

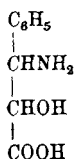




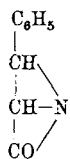
6) Statt



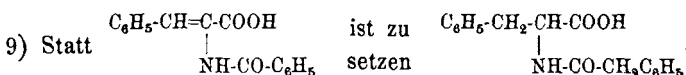
7) und 8) Statt



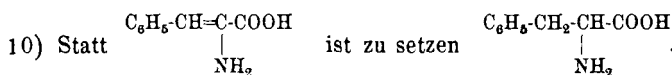
resp.



ist zu setzen



9) Statt



10) Statt

Da die Bildung des Phenylacetyl- $\alpha$ -amidophenylpropion-säureamids aus der Benzoylamidozimmtsäure so gut wie quantitativ verläuft und ebenso die Ueberführung in die Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  und deren Zersetzung in Phenylalanin und Phenyl-essigsäure ohne Verlust entsprechend den oben mitgetheilten Gleichungen bewerkstelligt werden kann, so hat man diese Reaction als eine bequeme Darstellungsmethode des Phenylalanins zu betrachten.

Von theoretischem Interesse ist die Reaction deshalb, weil sie uns ein neues Beispiel einer intramolekularen Oxydation und Reduction liefert.

Ferner giebt die Reaction eine Methode an die Hand,  $\alpha$ -Ketonsäuren abzubauen in die um ein Carbonyl ärmeren Säuren. Die Reaction soll auch auf andere  $\alpha$ -Ketonsäuren resp. auf andere Benzoylamidoacrylsäurederivate ausgedehnt werden.